

明細書

ポリカーボネート共重合体及びその製造方法

技術分野

本発明は、低複屈折であるポリカーボネート共重合体およびその製造方法に関する。

発明の背景

ポリカーボネート樹脂は、その透明性の高さや優れた耐熱性および力学特性から様々な光学材料に利用されている。その中でも、光学フィルム、光学ディスク、光学プリズム、ピックアップレンズといった光学材料は、複屈折が大きい場合、材料内部を透過した光線の結像点がぼやけ、情報の読み取りエラー等の様々な問題を生じることが知られている。そのため、複屈折の小さい樹脂の開発が行われてきた。

例えば、側鎖方向に、分極率の大きいフルオレン構造を有するビスフェノール類を用いた全芳香族ポリカーボネート樹脂共重合体が検討されており、特開平6-25398号公報あるいは特開平7-109342号公報に開示されている。

また、特開平10-101787号公報、あるいは特開平10-101786号公報には、光弾性定数の低下を目的として、側鎖方向に分極率の大きいフルオレン構造を有し直鎖方向にフェノール骨格を有するエーテルジオール類のホモポリカーボネート樹脂、あるいはそれらとビスフェノール類との共重合体が開示されている。

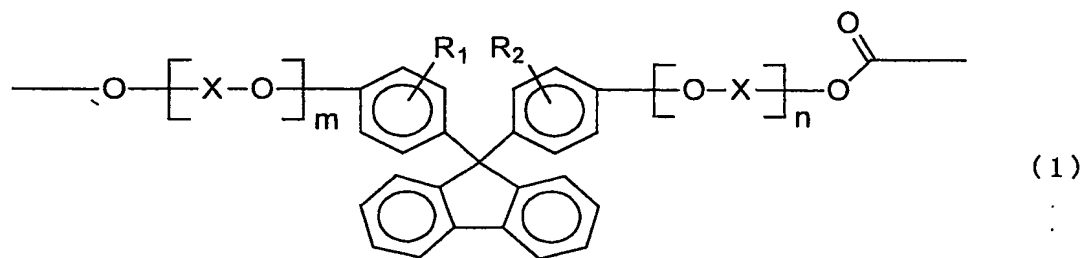
更に、特開2000-169573号公報の実施例4に示される、側鎖方向に分極率の大きいフルオレン構造を有するビスフェノール類とトリシクロデカン[5.2.1.0^{2,6}]ジメタノールとの共重合体も提案されている。

上記のように種々の低複屈折材料の開発が行なわれているが、開発は光弾性係数を小さくすることを目安に行なわれている。一方、複屈折の原因は光弾性のみではない。成形時の分子配向に起因する複屈折や、延伸に起因する複屈折も存在し、これらの履歴を持った成形体は応力を加えられる以前に複屈折を有している。また、変形履歴に基づく複屈折は一般に光弾性に起因する複屈折より大きい。材料はあらかじめ成形や延伸を受けるため、どのような操作を受けても低複屈折性を示す樹脂の開発が求められていた。

発明の開示

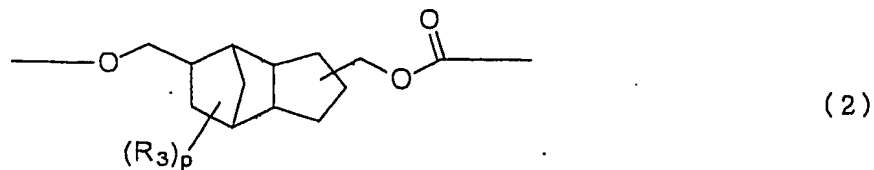
本発明は、上記課題を解決しようとするものであり、成形、延伸などの操作を受けても複屈折の発生の小さいポリカーボネート共重合体及びその製造方法を提供することにある。

本発明者らは上記課題を解決するべく検討を重ねた結果、一般式（１）で表される構成単位３０～７０モル％および一般式（２）で表される構成単位７０～３０モル％からなるポリカーボネート共重合体により課題を解決できることを見出し本発明に到達した。



（式（１）中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１０のシクロアルキル基または炭素数６～１０のアリール基である。Xは分岐していても良い炭素数２～６のアルキレン基、炭素数６～１０の

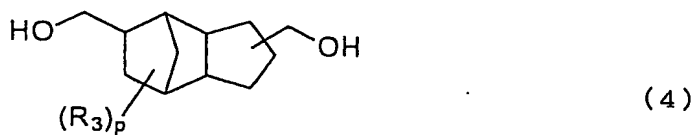
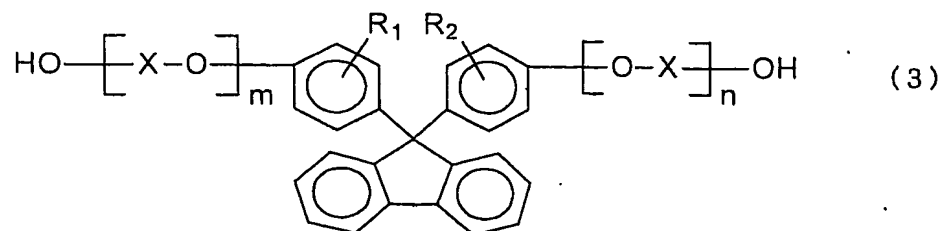
シクロアルキレン基または炭素数6～10のアリーレン基である。nおよびmはそれぞれ独立に1～5の整数である。)



(式(2)中、 R_3 は炭素数1～10のアルキル基、 p は0～4の整数を示し、テトラシクロデカン環の任意の位置に R_3 が複数個付いていても良い。)

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明におけるポリカーボネート樹脂は、構成単位(1)を誘導する一般式(3)のエーテルジオール類および構成単位(2)を誘導する一般式(4)のジオール類とカーボネート結合を誘導する炭酸ジエステル類から製造される。



本発明に使用される一般式（３）で表されるエーテルジオール類としては、具体的には、９，９－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）－２－メチルフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）－３－メチルフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）－２－エチルフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）－３－エチルフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）－２－イソプロピルフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）－２－イソプロピルフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）－３－イソプロピルフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）－２－イソブチルフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）－３－イソブチルフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）－３－tert-ブチルフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）－３－シクロヘキシルフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）－３－フェニルフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）－３，５－ジメチルフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）－３－tert-ブチル－６－メチルフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－（３－ヒドロキシ－２，２－ジメチルプロポキシ）フェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－（６－ヒドロキシ－３－オキサペンチルオキシ）フェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－（９－ヒドロキシ－３，６－ジオキサオクチルオキシ）フェニル）フルオレン、等が例示される。

本発明に使用される一般式（４）で表わされるジオール類としては、具体的には、トリシクロ〔５．２．１．０^{２，６}〕デカンジメタノール、４，１０－ジメチルトリシクロ〔５．２．１．０^{２，６}〕デカンジメタノール、４，４，１０，１０－テトラメチルトリシクロ〔５．２．１．０^{２，６}〕デカンジメタ

ノール、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10-デカメチルトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカンジメタノール、等が例示される。

本発明における構成単位 (1) と構成単位 (2) の割合は、構成単位のモル比の比率として、30 : 70 ~ 70 : 30 の割合で含まれていることが好ましい。より好ましくは、40 : 60 ~ 50 : 50 が好ましい。実際には、47 : 53 付近で最も複屈折が小さくなると想定されるので、45 : 55 ~ 50 : 50 の組成を用いることが更に好ましい。

尚、本明細書の実施例及び比較例によれば、従来の尺度である光弾性係数は、構成単位 (2) の割合が増えるにつれて小さくなっていくのみであって極小値を示さない。従って、従来のように光弾性係数を複屈折の尺度と考えた場合はこのような結果を予測できない。このような特定の組成が従来の常識に反し、低複屈折性を示すことは驚くべきことである。

成形シートの複屈折 (リターデーション) は 10 nm 以下が好ましい。

本発明におけるポリカーボネート共重合体は、ランダム、ブロックあるいは交互共重合のいずれの構造を持っていたとしても良い。更には、構成単位 (1) および構成単位 (2) 以外の構成成分が少量含まれていても構わない。

構成単位 (1) および (2) 以外の構成単位としては、以下の化合物を例示することができる。9, 9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) フルオレン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、 α , α' -ビス (4-ヒドロキシフェニル) - α , α , α' , α' -テトラメチル-m-キシレン、 α , α' -ビス (4-ヒドロキシフェニル) - α , α , α' , α'

ーテトラメチルー p-キシレン、ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}. 0^{9, 13}] ペンタデカンジメタノール、ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{4, 7}. 0^{2, 10}. 0^{3, 8}] ペンタデカンジメタノール、デカリンジメタノール、シクロヘキサンジメタノール、3, 9-ビス (1, 1-ジメチルー 2-ヒドロキシエチル) -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5. 5] ウンデカン、イソソルビド。

本発明におけるポリカーボネート樹脂のガラス転移温度は95℃以上165℃以下であることが好ましく、より好ましくは105℃以上165℃以下である。ガラス転移温度が95℃より低いと耐熱性が悪くなり、使用環境が限定されるため好ましくない。また、ガラス転移温度が165℃より高いと、流動性が悪くなり、成形条件が厳しくなるため好ましくなく、また、流動性を確保するために低分子量に抑えると脆くなるため好ましくない。

本発明に用いられるポリカーボネート樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は20,000～200,000であることが好ましく、更に好ましくは35,000～100,000である。ポリスチレン換算重量平均分子量が20,000より低いと耐衝撃性が低くなり、200,000を超えると流動性が悪くなり成形条件が厳しくなるため好ましくない。

以下に本発明に関わるポリカーボネート共重合体の製造方法について述べる。本発明のポリカーボネート共重合体の製造方法としては、ジオール類と炭酸ジエステルとを塩基性化合物触媒もしくはエステル交換触媒もしくはその双方からなる混合触媒の存在下反応させる公知の熔融重縮合法が好適に用いられる。

炭酸ジエステルとしては、ジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス (クロロフェニル) カーボネート、m-クレジルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート等が挙げられる。これらの中でも特にジフェニルカーボネートが好ましい。ジフェニルカーボネートは、ジヒドロキシ化合物の合計1モルに対して0.97～1.10モルの比率で用いられることが好ましく、更に好ましくは0.98～1.05モルの比率である。

塩基性化合物触媒としては、特にアルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物、含窒素化合物等が挙げられる。

このような化合物としては、アルカリ金属およびアルカリ土類金属化合物等の有機酸塩、無機塩、酸化物、水酸化物、水素化物あるいはアルコキシド、4級アンモニウムヒドロキシドおよびそれらの塩、アミン類等が好ましく用いられ、これらの化合物は単独もしくは組み合わせて用いることができる。

アルカリ金属化合物としては、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸セシウム、ステアリン酸リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸セシウム、安息香酸リチウム、リン酸水素2ナトリウム、リン酸水素2カリウム、リン酸水素2リチウム、フェニルリン酸2ナトリウム、ビスフェノールAの2ナトリウム塩、2カリウム塩、2セシウム塩、2リチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、セシウム塩、リチウム塩等が用いられる。

アルカリ土類金属化合物としては、具体的には、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸水素バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸ストロンチウム、酢酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、安息香酸カルシウム、フェニルリン酸マグネシウム等が用いられる。

含窒素化合物としては、具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド等のアルキル、アリール、基等を有する4級アンモニウムヒドロ

キシド類、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミン等の3級アミン類、ジエチルアミン、ジブチルアミン等の2級アミン類、プロピルアミン、ブチルアミン等の1級アミン類、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、ベンゾイミダゾール等のイミダゾール類、あるいは、アンモニア、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルアンモニウムテトラフェニルボレート等の塩基あるいは塩基性塩等が用いられる。

エステル交換触媒としては、亜鉛、スズ、ジルコニウム、鉛の塩が好ましく用いられ、これらは単独もしくは組み合わせて用いることができる。

エステル交換触媒としては、具体的には、酢酸亜鉛、安息香酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸亜鉛、塩化スズ(II)、塩化スズ(IV)、酢酸スズ(II)、酢酸スズ(IV)、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズオキサイド、ジブチルスズジメトキシド、ジルコニウムアセチルアセトナート、オキシ酢酸ジルコニウム、ジルコニウムテトラブトキシド、酢酸鉛(II)、酢酸鉛(IV)等が用いられる。

これらの触媒は、ジヒドロキシ化合物の合計1モルに対して、 $10^{-9} \sim 10^{-3}$ モルの比率で、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-4}$ モルの比率で用いられる。

本発明にかかわる熔融重縮合法は、前記の原料、および触媒を用いて、加熱下に常圧または減圧下にエステル交換反応により副生成物を除去しながら熔融重縮合を行うものである。反応は、一般には二段以上の多段工程で実施される。

具体的には、第一段目の反応を $120 \sim 220^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $160 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度で0.1～5時間、好ましくは0.5～3時間、常圧～ 200 Torr の圧力で反応させる。次いで、1～3時間かけて温度を最終温度である $230 \sim 260^{\circ}\text{C}$ まで徐々に上昇させると共に圧力を徐々に最終圧力である 1 Torr 以下まで減圧し、反応を継続する。最後に 1 Torr 以下の減圧下、 $230 \sim 260^{\circ}\text{C}$ の温度で重縮合反応を進め、所定の粘度に達したところで窒素で復圧し、反応を終了する。 1 Torr 以下の反応時間は0.1～2時間であり、全体の反応時間

は1～6時間、通常2～5時間である。

このような反応は、連続式で行っても良くまたバッチ式で行ってもよい。上記の反応を行うに際して用いられる反応装置は、錨型攪拌翼、マックスブレンド攪拌翼、ヘリカルリボン型攪拌翼等を装備した縦型であっても、パドル翼、格子翼、メガネ翼等を装備した横型であってもスクリューを装備した押出機型であってもよく、また、これらを重合物の粘度を勘案して適宜組み合わせた反応装置を使用することが好適に実施される。

本発明にかかわるポリカーボネート樹脂は、重合反応終了後、熱安定性および加水分解安定性を保持するために、触媒を除去もしくは失活させる。一般的には、公知の酸性物質の添加による触媒の失活を行う方法が好適に実施される。これらの物質としては、具体的には、p-トルエンスルホン酸等の芳香族スルホン酸類、p-トルエンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸ヘキシル等の芳香族スルホン酸エステル類、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩等の芳香族スルホン酸塩類、ステアリン酸クロライド、塩化ベンゾイル、p-トルエンスルホン酸クロライド等の有機ハロゲン化物、ジメチル硫酸等のアルキル硫酸、塩化ベンジル等の有機ハロゲン化物等が好適に用いられる。

触媒失活後、ポリマー中の低沸点化合物を0.1～1 mmHgの圧力、200～350℃の温度で脱揮除去する工程を設けても良く、このためには、パドル翼、格子翼、メガネ翼等、表面更新能の優れた攪拌翼を備えた横型装置、あるいは薄膜蒸発器が好適に用いられる。

さらに本発明において、上記熱安定化剤、加水分解安定剤の他に、酸化防止剤、顔料、染料、強化剤や充填剤、紫外線吸収剤、滑剤、離型剤、結晶核剤、可塑剤、流動性改良剤、帯電防止剤、抗菌剤等を添加することが好適に実施される。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明を実施例で示すが、本発明はこれらの実施例に何らの制限を受けるものではない。

尚、実施例中に示す物性は、下記の方法により測定したものである。

・ポリスチレン換算重量平均分子量 (M_w) :

GPCを用い、クロロホルムを展開溶媒として、既知の分子量（分子量分布＝1）の標準ポリスチレンを用いて検量線を作成した。この検量線に基づいて、GPCのリテンションタイムから算出した。

・ガラス転移温度 (T_g) :

セイコーインスツルメント（株）製の示差走査熱量分析計（DSC）により測定した。

複屈折（リターデーション）、光弾性係数は、以下の方法で測定した。

1) キャストフィルムの作成

それぞれの実施例で得られた樹脂をジクロロメタンに5重量%濃度で溶解し、水平を確認したキャスト板に流延した。キャスト板に適宜覆いをすることで蒸発量を調整しながら、ジクロロメタンを揮発させ、厚さ100 μm の透明な樹脂フィルムを得た。

2) フィルムの延伸

得られたフィルムを5 cm×5 cmに切断し、ガラス転移温度 (T_g) より10℃高い温度、延伸速度15 mm/分で、延伸倍率1.5倍まで引き伸ばした。

3) 複屈折の測定

得られた延伸フィルムの複屈折（リターデーション）を（株）溝尻光学工業所製のエリプソメーターを用いて波長633 nmについて測定した。

4) 光弾性係数の測定

（株）溝尻光学工業所製のエリプソメーターにより、延伸前のキャストフィルムに波長633 nmのレーザー光線を照射し、フィルムにかけた荷重の変化に対す

る複屈折の変化を測定し算出した。

実施例 1

9, 9-ビス (4- (2-ヒドロキシエトキシ) フェニル) フルオレン (B P E F) 39.5 g (0.090モル)、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカンジメタノール (T C D D M) 21.6 g (0.110モル)、ジフェニルカーボネート 43.7 g (0.204モル)、および炭酸水素ナトリウム 1.0×10^{-4} g (1.2×10^{-6} モル、0.1%水溶液として添加) を攪拌機および留出装装置付きの300ml四ッロフラスコに入れ、窒素雰囲気760mmHgの下180℃に加熱し30分間攪拌した。その後、減圧度を150mmHgに調整すると同時に、60℃/hrの速度で200℃まで昇温を行い、20分間その温度に保持しエステル交換反応を行った。さらに、75℃/hrの速度で225℃まで昇温し、昇温終了の10分後、その温度で保持しながら、1時間かけて減圧度を1mmHg以下とした。その後、60℃/hrの速度で235℃まで昇温し、さらに1.5時間攪拌下で反応を行った。反応終了後、反応器内に窒素を吹き込み常圧に戻し、生成したポリカーボネート樹脂を取り出した。得られたポリカーボネート共重合体の物性測定結果を表1に示す。

実施例 2～6

実施例1におけるB P E FとT C D D Mの比率を表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様の操作を行なった。結果を表1に示す。

比較例 1～3

実施例1におけるB P E FとT C D D Mの比率を表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様の操作を行なった。結果を表1に示す。

表 1

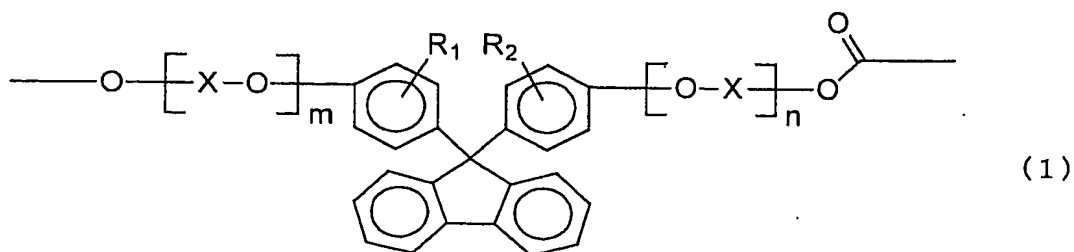
	BPEF [mol%]	TCDDM [mol%]	Mw	Tg [°C]	複屈折 (Δn_d) [nm]	光弾性 係数 ($\times 10^{-12}$) [m ² /N]
実施例 1	45	55	63200	124	1.0	23.6
実施例 2	30	70	64100	114	9.5	21.3
実施例 3	40	60	60800	121	3.7	22.3
実施例 4	50	50	65200	128	1.2	24.5
実施例 5	60	40	66800	133	5.2	26.1
実施例 6	70	30	62500	138	8.4	27.7
比較例 1	20	80	62100	107	16.1	19.5
比較例 2	80	20	61000	143	10.7	29.1
比較例 3	100	0	59300	153	12.8	32.6

産業上の利用可能性

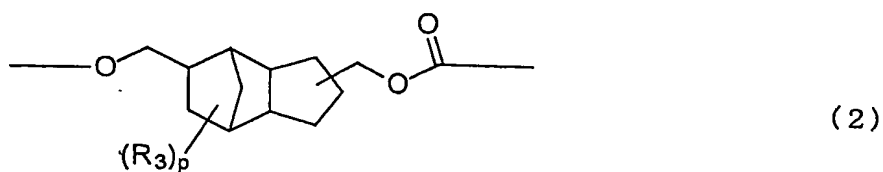
本発明のポリカーボネート樹脂は、本質的に複屈折が小さく、成型、延伸などの操作によっても低複屈折性を維持するため、光学フィルム、光ディスク、光学プリズム、ピックアップレンズ等に用いる光学材料として、極めて有用である。

請求の範囲

1. 一般式（１）で表される構成単位３０～７０モル％および一般式（２）で表される構成単位７０～３０モル％からなるポリカーボネート共重合体。



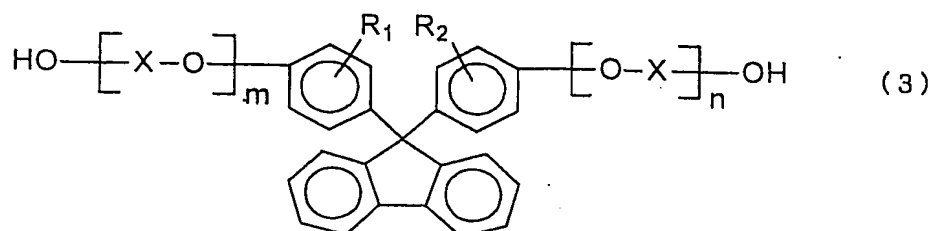
（式（１）中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１０のシクロアルキル基または炭素数６～１０のアリール基である。 X は分岐していても良い炭素数２～６のアルキレン基、炭素数６～１０のシクロアルキレン基または炭素数６～１０のアリーレン基である。 n および m はそれぞれ独立に１～５の整数である。）



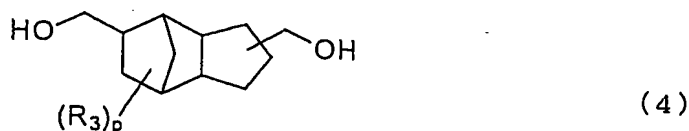
（式（２）中、 R_3 は炭素数１～１０のアルキル基、 p は０～４の整数である。テトラシクロデカン環の任意の位置に R_3 が複数個付いていても良い。）

2. 一般式（３）で表されるジヒドロキシ化合物および一般式（４）で表される

ジヒドロキシ化合物を、30:70～70:30のモル比で、重合触媒の存在下、炭酸ジエステルと反応させることを特徴とする請求の範囲1に記載のポリカーボネート共重合体の製造方法。



(式(3)中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のシクロアルキル基または炭素数6～10のアリール基である。 X は分岐していても良い炭素数2～6のアルキレン基、炭素数6～10のシクロアルキレン基または炭素数6～10のアリーレン基である。 n および m はそれぞれ独立に1～5の整数である。)



(式(4)中、 R_3 は炭素数1～10のアルキル基、 p は0～4の整数であり、テトラシクロデカン環の任意の位置に R_3 が複数個付いていても良い。)

3. R_1 、 R_2 が各々水素原子であり、 n および m が各々1であり、 X が炭素数2

のアルキレン基であり、 p が0である請求の範囲1記載のポリカーボネート共重合体。

4. R_1 , R_2 が各々水素原子であり、 n および m が各々1であり、 X が炭素数2のアルキレン基であり、 p が0である請求の範囲2記載のポリカーボネート共重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15068

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G64/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G64/00-64/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-278100 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 27 September, 2002 (27.09.02), Column 1, lines 2 to 43 (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 December, 2003 (16.12.03)Date of mailing of the international search report
13 January, 2004 (13.01.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08G 64/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08G 64/00- 64/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2003年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-278100 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2002. 09. 27、第1欄第2-43行 (ファミリーなし)	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
16. 12. 03

国際調査報告の発送日
13.01.04

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
森川 聡



4 J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456